

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 274 308 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.03.2004 Patentblatt 2004/10

(51) Int Cl.7: **A01N 43/12**, A01N 43/08
// (A01N43/12, 43:707),
A01N43:40

(21) Anmeldenummer: **01929473.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/003602

(22) Anmeldetag: **29.03.2001**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/076369 (18.10.2001 Gazette 2001/42)

(54) **WIRKSTOFFKOMBINATIONEN MIT INSEKTIZIDEN UND AKARIZIDEN EIGENSCHAFTEN**

ACTIVE SUBSTANCE COMBINATIONS HAVING INSECTICIDAL AND ACARICIDAL PROPERTIES

COMBINAISONS DE SUBSTANCES ACTIVES A PROPRIETES INSECTICIDES ET ACARICIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **11.04.2000 DE 10017881**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.2003 Patentblatt 2003/03

(73) Patentinhaber: **Bayer CropScience AG
40789 Monheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **FISCHER, Reiner
40789 Monheim (DE)**
• **ERDELEN, Christoph
42799 Leichlingen (DE)**
• **BRETSCHNEIDER, Thomas
53797 Lohmar (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 528 156 WO-A-01/33966
WO-A-98/47368

EP 1 274 308 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

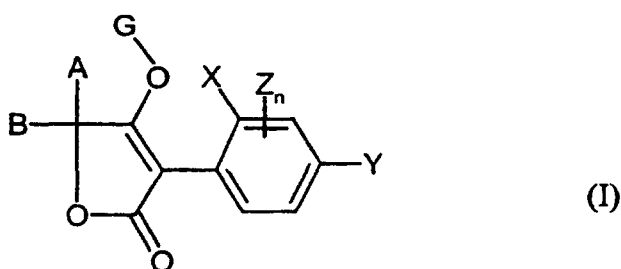
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten cyclischen Ketoenole einerseits und weiteren bekannten insektiziden Wirkstoffen andererseits bestehen und sehr gut zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen wie Insekten und unerwünschten Akariden geeignet sind.

[0002] Es ist bereits bekannt, dass bestimmte cyclische Ketoenole insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (EP-A-528 156). In WO 95/01971, EP-A-647 637, WO 96/16061, WO 96/20196, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869 und WO 99/55673 werden weitere Ketoenole mit insektiziden und akariziden Eigenschaften beschrieben. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

[0003] Weiterhin ist schon bekannt, dass zahlreiche Heterocyclen, Organozinn-Verbindungen, Benzoylharnstoffe und Pyrethroide insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen (vgl. WO 93-22 297, WO 93-10 083, DE-A 2 641 343, EP-A-347 488, EP-A-210 487, US-A 3 264 177 und EP-A-234 045). Allerdings ist die Wirkung dieser Stoffe nicht immer befriedigend.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass Verbindungen der Formel (I)



in welcher

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

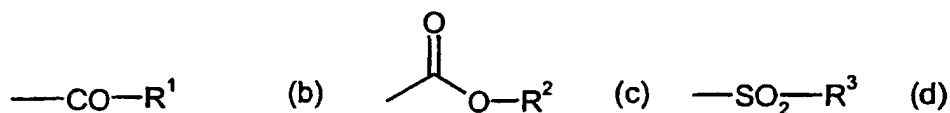
A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy- C₂-C₄-alkyl steht

oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



15 in welchen

20 R^1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylthio- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht; für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,

30 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl oder C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

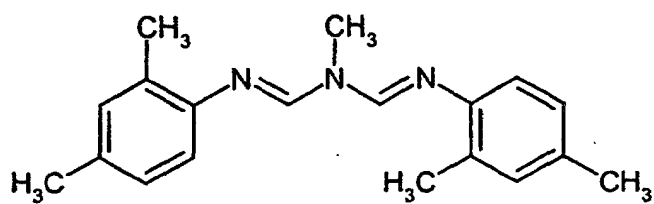
35 R^3 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

40 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylamino, Di- $(C_1$ - $C_8)$ -Alkylamino, C_1 - C_8 -Alkylthio, C_2 - C_5 -Alkenylthio, C_2 - C_5 -Alkylthio oder C_3 - C_7 -Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

45 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_3 - C_8 -Alkenyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy- C_1 - C_8 -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 6-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein kann,

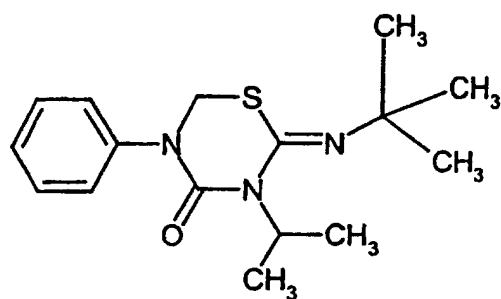
50 und

1. Amitraz



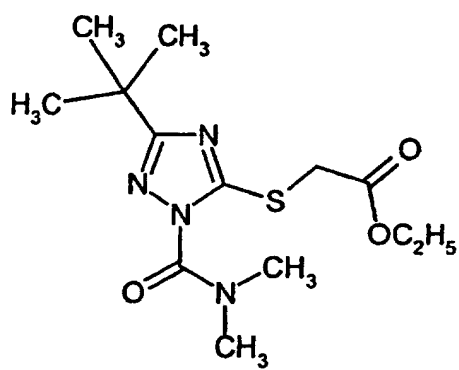
bekannt aus DE-A-2 061 132
und/oder

2. Buprofezin



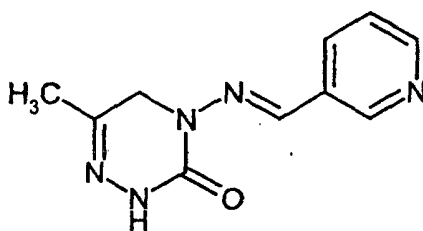
bekannt aus DE-A-2 824 126
und/oder

3. Triazamat



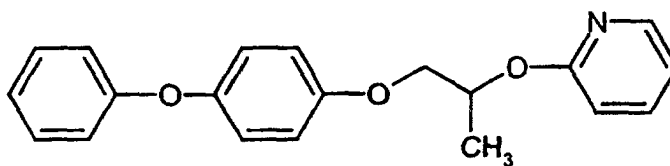
bekannt aus EP-A-213 718
und/oder

4. Pymetrozin



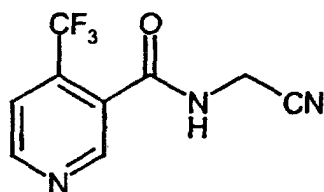
bekannt aus EP-A-314 615 und/oder

5. Pyriproxyphen



bekannt aus EP-A-128 648 und/oder

6. IKI 220



bekannt aus BCPC Conf.-Pests Dis. (2000), (Vol. 1), 59-65
sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

[0005] Überraschenderweise ist die insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wesentlich höher als die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe. Es liegt ein nicht vorhersehbarer echter synergistischer Effekt vor und nicht nur eine Wirkungsergänzung.

[0006] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten neben mindestens einem Wirkstoff der Formel (I) mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

[0007] Bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für 0 oder 1 steht,

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten gegebenenfalls durch

C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



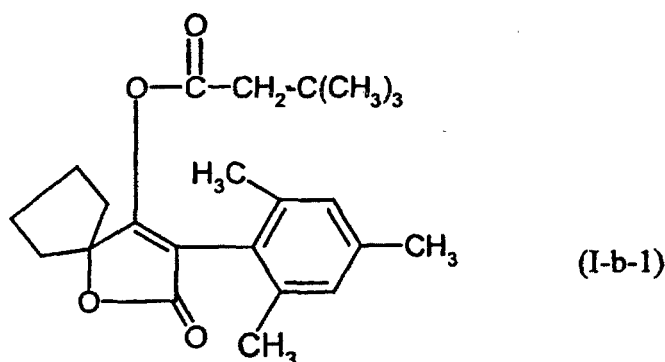
in welchen

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht;

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, steht,

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

[0008] Besonders bevorzugt sind Wirkstoffkombinationen enthaltend das Dihydrofuranonderivat der Formel (I-b-1)



und mindestens einen Wirkstoff der Verbindungen 1 bis 6.

[0009] Die Wirkstoffkombinationen können darüber hinaus auch weitere fungizid, akarizid oder insektizid wirksame Zumischkomponenten enthalten.

[0010] Wenn die Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in bestimmten Gewichtsverhältnissen vorhanden sind, zeigt sich der synergistische Effekt besonders deutlich. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Kombinationen Wirkstoffe der Formel (I) und den Mischpartner in den in der nachfolgenden Tabelle angegeben bevorzugten und besonders bevorzugten Mischungsverhältnissen:

* die Mischungsverhältnisse basieren auf Gewichtsverhältnissen. Das Verhältnis ist zu verstehen als Wirkstoff der Formel (I):Mischpartner

Mischpartner	bevorzugtes Mischungsverhältnis	besonders bevorzugtes Mischungsverhältnis
Amitraz	5:1 bis 1:20	1:1 bis 1:10

(fortgesetzt)

Mischpartner	bevorzugtes Mischungsverhältnis	besonders bevorzugtes Mischungsverhältnis
Buprofezin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Pymetrozin	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Pyriproxyphen	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
Triazamat	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5
IKI 220	10:1 bis 1:10	5:1 bis 1:5

[0011] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, der Tiergesundheit in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

[0012] Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp..

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blattella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp..

[0013] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp..

[0014] Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

[0015] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

[0016] Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

[0017] Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

[0018] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

[0019] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

[0020] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

[0021] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

[0022] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

[0023] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

[0024] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

[0025] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

[0026] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

[0027] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorrats-schädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schild-zecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läu-se, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp.,

Lipoptena spp., *Melophagus* spp..

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Omi-thodorus* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Stemostoma* spp., *Varroa* spp..

Aus der Ordnung der Actiniedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Orni-thocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

[0028] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

[0029] Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feedthrough-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

[0030] Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffkombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

[0031] Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

[0032] Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie

Kaloterms flavicollis, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santone-sis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

[0033] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen,

wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

[0034] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

[0035] Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

[0036] Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

[0037] Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw.

[0038] Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

[0039] Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

[0040] Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

[0041] Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölarartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

[0042] Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölarartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölarartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

[0043] Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

[0045] Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölarartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

[0046] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

[0047] Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditions- harz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

[0048] Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibi-

toren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

[0049] Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

[0050] Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

[0051] Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

[0052] Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

[0053] Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

[0054] Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

[0055] Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

[0056] Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

[0057] Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenfluschkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

[0058] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

[0059] Durch Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Trin-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinethiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphtenat und Tributylzinns-halogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

[0060] Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

[0061] Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-*tert*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothia-

zyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

[0062] Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

[0063] Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

[0064] Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

[0065] Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

[0066] Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonien enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

[0067] Die Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides farinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kaloterme* spp., *Reticuliterme* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans. Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

[0068] Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft, Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

[0069] Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

[0070] Die gute insektizide und akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

[0071] Ein synergistischer Effekt liegt bei Insektiziden und Akariziden immer dann vor, wenn die Wirkung der Wirkstoffkombinationen größer ist als die Summe der Wirkungen der einzeln applizierten Wirkstoffe.

[0072] Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Wirkstoffe kann nach S.R. Colby, Weeds 15 (1967), 20-22) wie folgt berechnet werden:

Wenn

X den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes A in einer Aufwandmenge von \underline{m} g/ha oder in einer Konzentration von \underline{m} ppm bedeutet,

Y den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffes B in einer Aufwandmenge von \underline{n} g/ha oder in einer Konzentration von \underline{n} ppm bedeutet und

E den Abtötungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Wirkstoffe A und B in Aufwandmengen von \underline{m} und \underline{n} g/ha oder in einer Konzentration von \underline{m} und \underline{n} ppm bedeutet,

dann ist

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

[0073] Ist der tatsächliche insektizide Abtötungsgrad größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Abtötung überadditiv, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor. In diesem Fall muß der tatsächlich beobachtete Abtötungsgrad größer sein als der aus der oben angeführten Formel errechnete Wert für den erwarteten Abtötungsgrad (E).

[0074] Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Wirkstoffkombinationen gemäß vorliegender Anmeldung eine synergistisch verstärkte Wirksamkeit im Vergleich zu den einzelnen angewendeten Wirkstoffen.

Anwendungsbeispiele

Bemisia-Test

[0075]

Lösungsmittel	7,5 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator	2,5 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

EP 1 274 308 B1

[0076] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

[0077] Baumwollpflanzen (*Gossypium hirsutum*), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege *Bemisia tabaci* befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

[0078] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden.

Tabelle 1

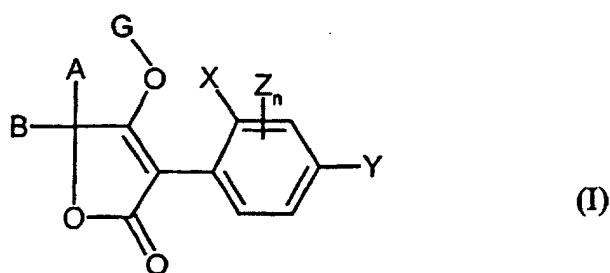
pflanzenschädigende Insekten		
Bemisia-Test		
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
Bsp. (I-b-1)	4	0
Pymetrozin	4	0
Bsp. (I-b-1) + Pymetrozin (1:1)	4+4	gef.* ber.** 90 0
* gef. = gefundene Wirkung		
** ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung		

Tabelle 2

pflanzenschädigende Insekten		
Bemisia-Test		
Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
Bsp. (I-b-1)	20	80
Pyriproxiphen	20	0
Bsp. (I-b-1) + Pyriproxiphen (1:1) Erfindungsgemäß	20 + 20	gef.* ber.** 100 80
* gef. = gefundene Wirkung		
** ber. = nach der Colby-Formel berechnete Wirkung		

Patentansprüche

1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend Mischungen aus Verbindungen der Formel I



in welcher

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

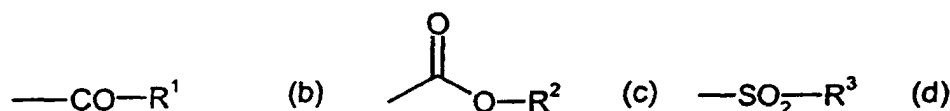
A für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₂-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann und jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl-, C₁-C₆-Alkoxy-, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder Nitro substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy- C₂-C₄-alkyl steht

oder worin

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochenen und gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierten oder gegebenenfalls benzokondensierten 3- bis 8-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen



in welchen

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-8 Ring-atomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht; für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl oder Pyrazolyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkylthio oder C₃-C₇-Cycloalkylthio, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 5- bis 6-gliedrigen Ring stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann,

und mindestens eine der nachfolgenden Verbindungen

Amitraz
Buprofezin
Pymetrozin
Pyriproxyphen
Triazamat
IKI 220

in einem synergistisch wirksamen Mischungsverhältnis.

2. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Verbindungen der Formel (I) in welcher

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für 0 oder 1 steht,

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind einen gesättigten gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

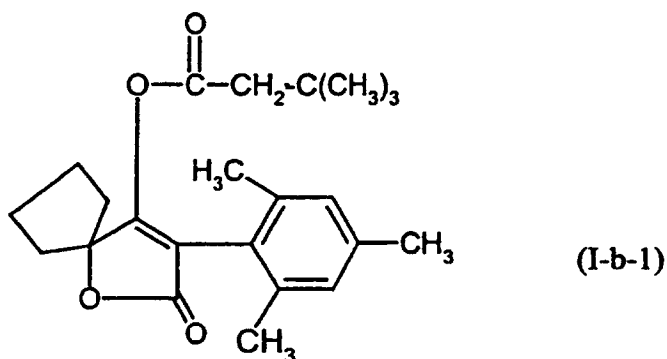


in welchen

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht;

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, steht, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

3. Mittel gemäß Anspruch 1 enthaltend die Verbindung der Formel (I-b-1)



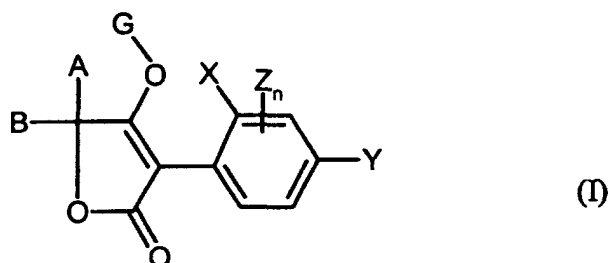
4. Verwendung von Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, zur nicht-therapeutischen Bekämpfung tierischer Schädlinge.

5. Verfahren zur nicht-therapeutischen Bekämpfung tierischer Schädlinge, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.

6. Verfahren zur Herstellung insektizider und akarizider Mittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Mischungen, wie in Anspruch 1, 2 und 3 definiert, mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Claims

1. Compositions for controlling animal pests, comprising mixtures of compounds of the formula (I)



in which

X represents C₁-C₆-alkyl, halogen, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₃-halogenoalkyl,

Y represents hydrogen, C₁-C₆-alkyl, halogen, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₃-halogenoalkyl,

Z represents C₁-C₆-alkyl, halogen or C₁-C₆-alkoxy,

n represents a number from 0 to 3,

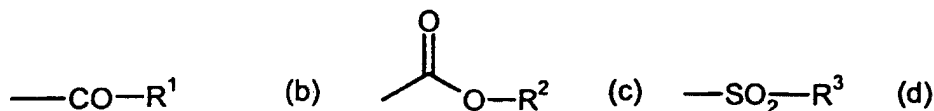
A represents hydrogen or in each case optionally halogen-substituted straight-chain or branched C₁-C₁₂-alkyl, C₃-C₈-alkenyl, C₃-C₈-alkinyl, C₁-C₁₀-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-alkylthio-C₂-C₈-alkyl or cycloalkyl having 3-8 ring atoms which may be interrupted by oxygen and/or sulphur and represents in each case optionally halogen-, C₁-C₆-alkyl-, C₁-C₆-halogenoalkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, C₁-C₆-halogenoalkoxy- or nitro-substituted phenyl or phenyl-C₁-C₆-alkyl,

B represents hydrogen, C₁-C₆-alkyl or C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₄-alkyl

or in which

A and B together with the carbon atom to which they are attached form a saturated or unsaturated 3- to 8-membered ring which is optionally interrupted by oxygen and/or sulphur and optionally substituted by halogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₄-halogenoalkyl, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-alkylthio or optionally substituted phenyl or is optionally benzo-fused,

G represents hydrogen (a) or represents a group



in which

R¹ represents in each case optionally halogen-substituted C₁-C₂₀-alkyl, C₂-C₂₀-alkenyl, C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl or cycloalkyl having 3-8 ring atoms which may be interrupted by oxygen and/or sulphur atoms, represents optionally halogen-, nitro-, C₁-C₆-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, C₁-C₆-halogenoalkyl- or C₁-C₆-halogenoalkoxy-substituted phenyl, represents optionally halogen-, C₁-C₆-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy-, C₁-C₆-halogenoalkyl- or C₁-C₆-halogenoalkoxy-substituted phenyl-C₁-C₆-alkyl, represents in each case optionally halogen- and/or C₁-C₆-alkyl-substituted pyridyl, pyrimidyl, thiazolyl or pyrazolyl, represents optionally halogen- and/or C₁-C₆-alkyl-substituted phenoxy-C₁-C₆-alkyl,

R² represents in each case optionally halogen-substituted C₁-C₂₀-alkyl, C₂-C₂₀-alkenyl, C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl or C₁-C₈-polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, represents in each case optionally halogen-, nitro-, C₁-C₆-alkyl-, C₁-C₆-alkoxy- or C₁-C₆-halogenoalkyl-substituted phenyl or benzyl,

R³ represents optionally halogen-substituted C₁-C₈-alkyl, represents in each case optionally C₁-C₄-alkyl-, halogen-, C₁-C₄-halogenoalkyl-, C₁-C₄-alkoxy-, C₁-C₄-halogenoalkoxy-, nitro- or cyano-substituted phenyl or benzyl,

R⁴ and R⁵ independently of one another represent in each case optionally halogen-substituted C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkoxy, C₁-C₈-alkylamino, di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-alkylthio, C₂-C₅-alkenylthio, C₂-C₅-alkinylthio or C₃-C₇-cycloalkylthio, represent in each case optionally halogen-, nitro-, cyano-, C₁-C₄-alkoxy-, C₁-C₄-halogenoalkoxy-, C₁-C₄-alkylthio-, C₁-C₄-halogenoalkylthio-, C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-halogenoalkyl-substituted phenyl, phenoxy or phenylthio,

R⁶ and R⁷ independently of one another represent in each case optionally halogen-substituted C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy, C₃-C₈-alkenyl or C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl, represent optionally halogen-, C₁-C₆-halogenoalkyl-, C₁-C₆-alkyl- or C₁-C₆-alkoxy-substituted phenyl, represent optionally halogen-, C₁-C₆-alkyl-, C₁-C₆-halogenoalkyl- or C₁-C₆-alkoxy-substituted benzyl or together represent a 5- or 6-membered ring which is optionally interrupted by oxygen or sulphur and which may optionally be substituted

tuted by C₁-C₆-alkyl,

and at least one of the compounds below

amitraz

buprofezin

pymetrozin

pyriproxyphen

triazamate

IKI 220

in a synergistically effective mixing ratio.

2. Compositions according to Claim 1, comprising compounds of the formula (I) in which

X represents C₁-C₄-alkyl, halogen, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-halogenoalkyl,

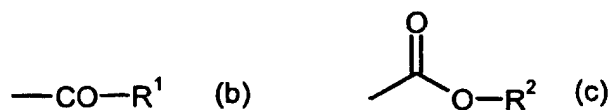
Y represents hydrogen, C₁-C₄-alkyl, halogen, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-halogenoalkyl,

Z represents C₁-C₄-alkyl, halogen or C₁-C₄-alkoxy,

n represents 0 or 1,

A and B together with the carbon atom to which they are attached form a saturated, optionally C₁-C₄-alkyl- or C₁-C₄-alkoxy-substituted 5- or 6-membered ring,

G represents hydrogen (a) or represents the groups

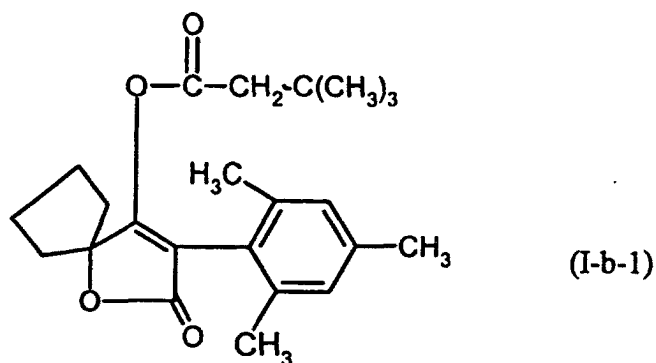


in which

R¹ represents in each case optionally halogen-substituted C₁-C₁₆-alkyl, C₂-C₁₆-alkenyl, C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl or cycloalkyl having 3-7 ring atoms which may be interrupted by 1 or 2 oxygen and/or sulphur atoms, represents optionally halogen-, nitro-, C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkoxy-, C₁-C₃-halogenoalkyl- or C₁-C₃-halogenoalkoxy-substituted phenyl,

R² represents in each case optionally halogen-substituted C₁-C₁₆-alkyl, C₂-C₁₆-alkenyl or C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl, represents in each case optionally halogen-, nitro-, C₁-C₄-alkyl-, C₁-C₄-alkoxy- or C₁-C₄-halogenoalkyl-substituted phenyl or benzyl.

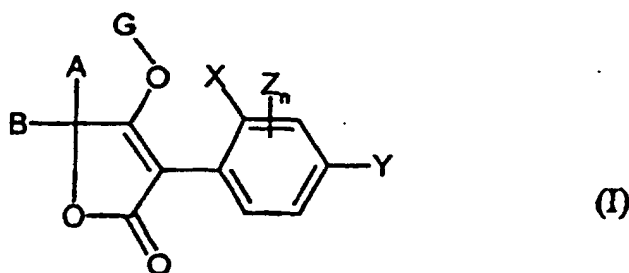
3. Compositions according to Claim 1, comprising the compound of the formula (I-b-1)



4. Use of mixtures as defined in Claims 1, 2 and 3 for the non-therapeutic control of animal pests.
5. Method for the non-therapeutic control of animal pests, **characterized in that** mixtures as defined in Claims 1, 2 and 3 are allowed to act on animal pests and/or their habitat.
6. Process for preparing insecticidal and acaricidal compositions, **characterized in that** mixtures as defined in Claims 1, 2 and 3 are mixed with extenders and/or surfactants.

Revendications

1. Moyen de lutte contre les animaux nuisibles, contenant des mélanges de composés de formule I:



dans laquelle

X désigne un radical alkyle C_1-C_6 , un halogène, un radical alcoxy C_1-C_6 ou un radical halogénalkyle C_1-C_3 ,
Y désigne l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_6 , un halogène, un radical alcoxy C_1-C_6 , ou un radical halogénalkyle C_1-C_3 ,

Z désigne un radical alkyle C_1-C_6 , un halogène ou un radical alcoxy C_1-C_6 ,

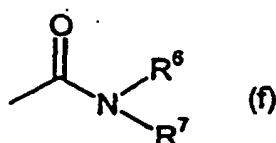
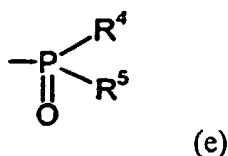
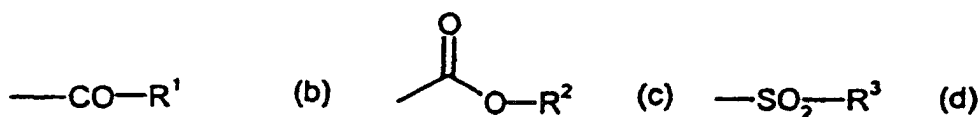
n désigne un nombre de 0 à 3.

A désigne l'hydrogène ou un radical alkyle C_1-C_{12} , alcényle C_3-C_8 , alcynyle C_3-C_8 , C_1-C_{10} -alcoxy- C_2-C_8 -alkyle, C_1-C_8 -polyalcoxy- C_2-C_8 -alkyle, C_1-C_{10} -alkylthio- C_2-C_8 -alkyle à chaîne droite ou ramifiée, éventuellement substituée par un halogène ou cycloalkyle avec 3 à 8 atomes cycliques, qui peut être interrompu par l'oxygène et/ou le soufre, et un radical phényle ou phényl- C_1-C_6 -alkyle substitué éventuellement par un halogène, un radical alkyle C_1-C_6 , un radical halogénalkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 , halogénalcoxy C_1-C_6 ou nitro,

B désigne l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_6 ou C_1-C_6 -alcoxy- C_2-C_4 -alkyle
ou dans laquelle

A et B désignent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un cycle à 3 à 8 composants saturé ou insaturé, éventuellement interrompu par de l'oxygène et/ou du soufre, éventuellement benzocondensé ou substitué par un halogène, un radical alkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 , halogénalkyle C_1-C_4 , halogénalcoxy C_1-C_4 , alkylthio C_1-C_4 ou un radical phényle éventuellement substitué,

G désigne de l'hydrogène (a) ou les radicaux



dans lesquels

R¹ désigne respectivement un radical alkyle C₁-C₂₀, alcényle C₂-C₂₀, C₁-C₈-alcoxy-C₂-C₈-alkyle, C₁-C₈-alkylthio-C₂-C₈-alkyle, C₁-C₈-polyalcoxy-C₂-C₈-alkyle, éventuellement substitué par un halogène, ou un radical cycloalkyle avec 3 à 8 atomes cycliques qui peut être interrompu par des atomes d'oxygène et/ou de soufre, désigne un radical phényle éventuellement substitué par un halogène, un radical nitro, alkyle C₁-C₆, alcoxy C₁-C₆, halogénalkyle C₁-C₆ ou halogénalcoxy C₁-C₆;

désigne un radical phényl-C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un halogène, un radical alkyle C₁-C₆, alcoxy C₁-C₆, halogénalkyle C₁-C₆, halogénalcoxy C₁-C₆

désigne respectivement un radical pyridyle, pyrimidyle, thiazolyle ou pyrazolyle éventuellement substitué par un halogène et/ou un radical alkyle C₁-C₆,

désigne un radical phénoxy-C₁-C₆-alkyle éventuellement substitué par un halogène et/ou un radical alkyle C₁-C₆,

R² désigne respectivement un radical alkyle C₁-C₂₀, alcényle C₂-C₂₀, C₁-C₈-alcoxy-C₂-C₈-alkyle ou C₁-C₈-polyalcoxy-C₂-C₈-alkyle, éventuellement substitué par un halogène,

désigne respectivement un radical phényle ou benzyle éventuellement substitué par un halogène, un radical nitro, un radical alkyle C₁-C₆, alcoxy C₁-C₆ ou halogénalkyle C₁-C₆,

R³ désigne un radical alkyle C₁-C₈ éventuellement substitué par un halogène, un radical phényle ou benzyle éventuellement substitué par un radical alkyle C₁-C₄, un halogène, un radical halogénalkyle C₁-C₄, un radical alcoxy C₁-C₄, un radical halogénalcoxy C₁-C₄, un radical nitro ou cyano,

R⁴ et R⁵ désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle C₁-C₈, alcoxy C₁-C₈, alkylamino C₁-C₈, di-(C₁-C₈)-alkylamino, alkylthio C₁-C₈, alcénylthio C₂-C₅, alcynylthio C₂-C₅ ou cycloalkylthio C₃-C₇ éventuellement substitué par un halogène, désignent un radical phényle, phénoxy ou phénylthio éventuellement substitué par un halogène, un radical nitro, cyano, alcoxy C₁-C₄, halogénalcoxy C₁-C₄, alkylthio C₁-C₄, halogénalkylthio C₁-C₄, alkyle C₁-C₄ ou halogénalkyle C₁-C₄,

R⁶ et R⁷ désignent indépendamment l'une de l'autre un radical alkyle C₁-C₁₀, alcoxy C₁-C₁₀, alcényle C₃-C₈ ou C₁-C₈-alcoxy-C₁-C₈-alkyle éventuellement substitué par un halogène, désignent un radical phényle éventuellement substitué par un halogène, un radical halogénalkyle C₁-C₆, un radical alkyle C₁-C₆, ou un radical alcoxy C₁-C₆, désignent un radical benzyle éventuellement substitué par un halogène, un radical alkyle C₁-C₆, un radical halogénalkyle C₁-C₆ ou alcoxy C₁-C₆ ou, ensemble, représentent un cycle à 5 ou 6 composants éventuellement interrompu par de l'oxygène ou du soufre qui peut éventuellement être substitué par un radical alkyle C₁-C₆,

et au moins un des composés suivants:

amitraz
buprofézine
pymétrozine
pyriproxypène
triazamate

IKI 220

dans un rapport de mélange à action synergique.

2. Moyen selon la revendication 1 contenant des composés de formule (I) dans laquelle
- X désigne un radical alkyle C₁-C₄, un halogène, un radical alcoxy C₁-C₄ ou halogénalkyle C₁-C₂,
 Y désigne l'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄, un halogène, un radical alcoxy C₁-C₄ ou un radical halogénalkyle C₁-C₂,
 Z désigne un radical alkyle C₁-C₄, un halogène ou un radical alcoxy C₁-C₄,
 n désigne 0 ou 1,
 A et B désignent ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle à 5 ou 6 composants saturé, éventuellement substitué par un radical alkyle C₁-C₄ ou alcoxy C₁-C₄,
 G désigne l'hydrogène (a) ou les radicaux



dans lesquels

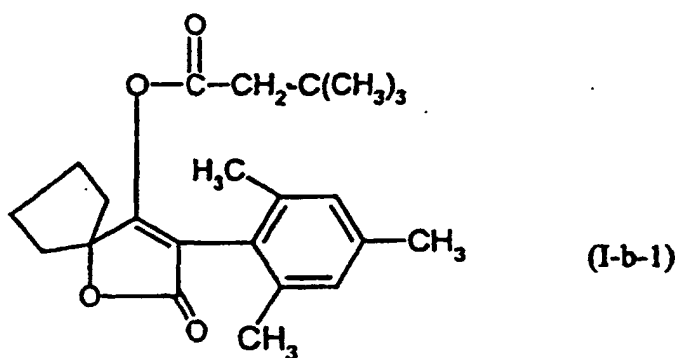
R¹ désigne un radical alkyle C₁-C₁₆, alcényle C₂-C₁₆, C₁-C₆-alcoxy-C₂-C₆-alkyle ou cycloalkyle avec 3 à 7 atomes cycliques qui peut être interrompu par 1 à 2 atomes d'oxygène et/ou de soufre, éventuellement substitué par un halogène,

un radical phényle éventuellement substitué par un halogène, un radical nitro, alkyle C₁-C₄, alcoxy C₁-C₄, halogénalkyle C₁-C₃, halogénalcoxy C₁-C₃;

R² désigne un radical alkyle C₁-C₁₆, alcényle C₂-C₁₆ ou C₁-C₆-alcoxy-C₂-C₆-alkyle éventuellement substitué par un halogène,

un radical phényle ou benzyle éventuellement substitué par un halogène, un radical nitro, alkyle C₁-C₄, alcoxy C₁-C₄ ou halogénalkyle C₁-C₄.

3. Moyen conformément à la revendication 1 contenant le composé de formule (I-b-1)



4. Mise en oeuvre de mélanges tels que définis dans les revendications 1, 2 et 3, pour la lutte non thérapeutique contre les animaux parasites.
5. Procédé de lutte non thérapeutique contre les animaux parasites, **caractérisé en ce que** l'on fait agir des mélanges tels que définis dans les revendications 1, 2 et 3 sur des animaux parasites et/ou leur habitat.
6. Procédé de préparation de moyens insecticides et acaricides, **caractérisé en ce que** des mélanges tels que

EP 1 274 308 B1

définis dans les revendications 1, 2 et 3 sont mélangés avec des charges et/ou agents tensio-actifs.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55